



TITLE:

Nonlinear stress relaxation of entangled polymer chains in primitive chain network simulation(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Furuichi, Kenji

CITATION:

Furuichi, Kenji. Nonlinear stress relaxation of entangled polymer chains in primitive chain network simulation. 京都大学, 2013, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2013-07-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k17828>

RIGHT:

京都大学	博士（工 学）	氏名	古市 謙次
論文題目	Nonlinear stress relaxation of entangled polymer chains in primitive chain network simulation (プリミティブチェーンネットワークシミュレーションによる絡み合い高分子鎖の非線形応力緩和の研究)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>大変形／高速流動下の絡み合い高分子鎖が示す非線形レオロジー特性は、その非平衡運動を反映する。したがって、個々の鎖の非平衡運動に関するミクロな情報を得ることが出来れば、分子論的に非線形レオロジーを理解することが可能となる。しかし、この非平衡運動自体を実験的に直接観測することは困難である。また、Doi-Edwards (DE) モデルなどの平均場内における一本鎖を扱うモデルでは、予め鎖の運動様式を想定する必要がある。これに対し、粗視化分子シミュレーション手法の一つである Primitive Chain Network (PCN) シミュレーションは、多数の鎖を扱うために運動様式の想定が不要であるので、鎖の非平衡運動と非線形レオロジー特性の関係を詳細に解析することを可能とする。</p> <p>このような背景の下、本研究は、絡み合った直鎖高分子が階段状大変形下で示す非線形応力緩和を PCN シミュレーションを用いて調べ、その分子論的な描像を、局所的な絡み合い点の消失・再形成をもたらす "local-CCR" 機構と関連づけて解明することを目的としている。local-CCR は、流動誘起束縛解放 (Convective Constraint Release; CCR) 機構の特殊例として、本研究で新たに導入された概念である。</p> <p>本論文は、以上に述べた背景と目的の下で実施した研究の結果をまとめたものであり、6 章より成る。第 1 章は序論であり、まず、絡み合った直鎖高分子の非線形レオロジー特性の特徴がまとめられている。次に、この特徴を分子論的に記述する上で標準となる DE モデルと、このモデルの欠陥を改善する CCR 機構について説明が与えられ、local-CCR の概念が導入されている。さらに、local-CCR と非線形応力緩和の関連に焦点が当てられ、本論文の目的とアウトラインが述べられている。第 2 章では、本論文で用いる PCN シミュレーションの支配方程式およびアルゴリズムがまとめられている。研究結果に関する部分は第 3 章から第 5 章で説明され、第 6 章では本論文の成果がまとめられている。以下に、第 3 章～第 5 章の概略を説明する。</p> <p>第 3 章では、階段状大変形下の応力緩和が調べられ、local-CCR と絡み合い点における張力バランスが応力の非線形減衰挙動に与える相対的な影響が検討されている。PCN シミュレーションは、長時間領域において緩和弾性率の時間 - ひ</p>			

京都大学	博士（工 学）	氏名	古市 謙次
<p>ずみ分離則が成立し、減衰関数が定義されることを示した。シミュレーションが与える減衰関数を種々のモデルの計算結果と比較し、シミュレーションの結果は張力バランスのみを考慮した three-chain モデルの計算結果と良く一致することが明らかにされている。この結果から、短時間域における応力の非線形減衰は張力バランスに支配され、local-CCRの影響は小さいことが結論された。また、変形直後の部分鎖の収縮と配向緩和の解析からも、張力バランスが短時間域の非線形減衰を支配することが示唆された。</p> <p>第4章では、階段状大変形下の応力緩和過程における鎖の形態が詳細に調べられ、Rouse 緩和時間よりはるかに長い時間域でのみ緩和弾性率の時間 - ひずみ分離則が成立する原因が local-CCR と関連づけて検討されている。PCN シミュレーションが与える時間依存減衰関数の解析から、鎖の収縮過程は Rouse 緩和に支配されるが、副次的な遅い緩和機構も収縮過程に影響を与えていることが見出された。また、伸長緩和関数の解析から、この遅い機構の緩和時間がレプテーション緩和時間に近いことが明らかとなった。さらに、鎖に沿った張力分布の解析から、local-CCRによって鎖の収縮と配向緩和がカップルし、鎖中央部の張力が DEモデルの予想値より低下するため、鎖の収縮に遅れが生じ、時間 - ひずみ分離則が長時間域でしか成立しないことが明らかとなった。</p> <p>第5章では、わずかに絡み合った高分子鎖が示す非線形減衰関数の特異性が着目され、鎖長低下に伴って、減衰関数が、長い鎖について観察され、普遍的で鎖長に依存しない強いひずみ依存性を示す関数 (A 型の関数と呼ばれている) から、鎖長低下とともにひずみ依存性が弱まる関数 (B 型の関数) へと変化する機構が調べられている。PCN シミュレーションが与える鎖一本あたりの絡み合い数の時間変化の検討から、長い鎖に比べて、短い鎖は、末端部分鎖の数密度が高いために絡み合い数の回復が速いことが見出された。このため、local-CCR によって疎となった絡み合いネットワーク構造の回復が加速され、減衰関数が A 型から B 型へと変化的ことが明らかとなった。</p> <p>以上、要するに、本論文は、大変形下の非線形応力緩和過程における高分子鎖の運動と形態の詳細を明らかにし、高分子鎖の非線形レオロジー特性を支配する物理的因子を解明したものである。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、絡み合った直鎖高分子が階段状大変形下で示す非線形応力緩和の詳細をプリミティブチェーンネットワーク (PCN) シミュレーションを用いて調べ、その分子論的な描像を、変形・流動下で絡み合い点の消失・再形成をもたらす局所的流動誘起束縛解放 (local Convective Constraint Release; local-CCR) 機構と関連づけて明らかにしたものである。得られた成果の概要は以下の通りである。

PCNシミュレーションを用いて階段状大変形下の応力緩和を調べ、local-CCR と絡み合い点における張力バランスが応力の非線形減衰挙動に与える相対的な影響について検討した。シミュレーションが与える減衰関数は、張力バランスのみを考慮したthree-chainモデルの計算結果と良く一致することが見出された。この結果から、応力の短時間減衰挙動は張力バランスに支配され、local-CCR 機構は副次的な効果しか与えないことが明らかとなった。

階段状大変形下の応力緩和を高分子鎖の収縮に着目して解析した結果、鎖の収縮過程は、Rouse 緩和より遅い緩和機構にも影響されることが見出された。さらに、収縮緩和関数の解析から、この遅い緩和のために、緩和弾性率の時間 - ひずみ分離則が Rouse 緩和時間よりはるかに長時間域でしか成立しないことが明らかになった。また、local-CCR により鎖の収縮と配向緩和がカップルして鎖中央部の張力が弱まるために、この遅い緩和機構が発現することも明らかとなった。

わずかに絡み合った高分子鎖が示す非線形減衰関数の特異性に着目し、鎖長低下とともに絡み合いネットワーク構造の回復が加速されるために、非線形減衰関数のひずみ依存性が弱まることを見出した。また、鎖長低下とともに末端部分鎖の数密度が増加するために、local-CCR によって疎となった絡み合いネットワーク構造の回復が加速されることを明らかにした。

以上、要するに、本論文は、大変形下の非線形応力緩和過程における高分子鎖の運動と形態の詳細を明らかにし、鎖の非線形レオロジー特性を支配する物理的因子を解明したものである。本研究によって得られた成果は、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 25 年 5 月 24 日、論文内容とそれに関連した事項について諮問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。